

**Hollow polyacrylonitrile fibres, useful for membrane processes - mfd. by dry-wet or wet spinning from special spinning solns. contg. PAN and non-solvent etc., with simultaneous extrusion of core fluid**

Publication number: DE4113420  
Publication date: 1992-10-29  
Inventor: KLEE RUDOLF-JUERGEN DR (DE); NEUKAM THEO DR (DE); TUERCK GUENTER DR (DE); NAUNHEIM WILFRIED (DE)  
Applicant: BAYER AG (DE)  
Classification:  
- International: B01D69/08; B01D71/42; B01D69/00; B01D71/00; (IPC1-7): B01D67/00; B01D69/08; B01D71/42; D01D5/247; D01F1/08; D01F6/18; D01F11/06  
- European: B01D69/08; B01D71/42  
Application number: DE19914113420 19910425  
Priority number(s): DE19914113420 19910425

Report a data error here

**Abstract of DE4113420**

Hollow polyacrylonitrile (PAN) fibres (I) (a) contain at least 85 (pref. 99-100) wt.% acrylonitrile, (b) the pore structure in the sheath is asymmetrical, enabling high permeation rates, (c) the original pore structure in the wet fibre is stabilised for more than 6 months in the dry state, (d) the internal dia. (dF) is 0.3-2.5 (pref. 0.8-2.0)mm, (e) ratio of outside dia. (DF) to dF = 1.1-1.8, (f) the fibres have a high bursting strength for a given geometry and separating properties and (g) the sepn. limit = 1-3000 k-dalton. Also claimed is a process for the prodn. of (I), by mixing the PAN with a cold solvent such as DMAC or DMF contg. 5-30 wt.% non-solvent (II) (w.r.t. solvent and solids), opt. with addn. of 0-35 wt.% pigments (e.g. TiO<sub>2</sub>), evacuating the homogenised mixt., pumping it through a heater at 130-150 deg. C, cooling to the spinning temp. (80-130 deg. C), filtering and pumping through a conventional perforated hole/ring nozzle with simultaneous extrusion of a core material by the dry/wet process or the conventional wet spinning process; (II) has b.pt. at least 30 deg. C higher than the solvent, is readily miscible with water and is a non-solvent for the polymer which does not cause pptn. in the spinning soln.; the core fluid is glycerol, glycerol/water or nitrogen; the spun, pptd. fibres are subjected to various successive washings and after treatments, using at least one water bath at at least 80 (pref. 98-100) deg. C, and all liq. residues (including water) are removed by exchange with monoalcohols of b.pt. below 100 deg. C, pref. ethanol, followed by evapn. to give dry, stable hollow fibres. USE/ADVANTAGE - The hollow PAN fibres have improved properties and a pore structure which is stable for more than 6 months in the dry state. Useful in membrane processes such as ultrafiltration and microfiltration.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 41 13 420 A 1**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**B 01 D 71/42**  
B 01 D 69/08  
B 01 D 67/00  
D 01 F 1/08  
D 01 F 6/18  
D 01 F 11/08  
D 01 D 5/247  
// B 01 D 61/14

21 Aktenzeichen: P 41 13 420.6  
22 Anmeldetag: 25. 4. 91  
43 Offenlegungstag: 29. 10. 92

DE 41 13 420 A 1

71 Anmelder:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

72 Erfinder:  
Klee, Rudolf-Jürgen, Dr.; Neukam, Theo, Dr.; Türck,  
Günter, Dr.; Naunheim, Wilfried, 4047 Dormagen, DE

54 Polyacrylnitril-Hohlfäden aus speziellen Spinnlösungen nach dem Dry/Wet- oder Naß-Spinnverfahren

57 Hohlfäden aus Polyacrylnitril für Membrananwendungen (Ultra- und Mikrofiltration) mit asymmetrischer, mikroporöser Porenstruktur des Mantels, hoher Berstfestigkeit, hoher Porenstrukturstabilität und verfahrenstechnisch einstellbaren Trenngrenzen von 1-3000 k-Dalton, werden beansprucht. Dabei wird eine bisher nicht bekannte, langfristige Stabilisierung der Porenstruktur, selbst in trockenem Zustand von über 6 Monaten, sowie hohe Permeationsraten bei eingestellter Trenngrenze erreicht.

Bevorzugt werden PAN-Homopolymerisate, die aus DMF/Tetraethylenglykol-Lösungen über Loch/Ring-Hohldüsen (nach dem Dry/Wet-Verfahren bevorzugt) versponnen werden.

Das Verfahren zu ihrer Herstellung bedient sich des Dry/Wet-Verfahrens mit Loch/Ring-Hohlfaden-Düsen, wobei das PAN-Substrat in DMF oder DMAC mit Zusatzflüssigkeiten (wie Tetraethylenglykol) gelöst wird, Fällbäder zum Fällens des Fadens auf Basis wäßriger DMF- bzw. DMAC-Lösungen, Wasser/Tetraethylenglykol o. ä. verwendet, sowie Kernflüssigkeiten wie Glycerin oder Glycerin/Wasser eingesetzt werden.

DE 41 13 420 A 1

## Beschreibung

Hohlfäden aus Polyacrylnitril für Membrananwendungen (Ultra- und Mikrofiltration) mit asymmetrischer, mikroporöser Porenstruktur des Mantels, hoher Berstfestigkeit, hoher Porenstrukturstabilität und verfahrenstechnisch einstellbaren Trenngrenzen von 1–3000 k-Dalton, werden beansprucht. Dabei wird eine bisher nicht bekannte langfristige Stabilisierung der Porenstruktur, selbst im trockenem Zustand von über 6 Monaten, sowie hohe Permeationsraten bei eingestellter Trenngrenze erreicht.

Bevorzugt werden PAN-Homopolymerisate, die aus DMF/Tetraethylenglykol-Lösungen über Loch/Ring-Hohldüsen (nach dem Dry/Wet-Verfahren bevorzugt) versponnen werden.

Das Verfahren zur ihrer Herstellung bedient sich des Dry/Wet-Verfahrens mit Loch/Ring-Hohlfäden-Düsen, wobei das PAN-Substrat in DMF oder DMAC mit Zusatzflüssigkeiten (wie Tetraethylenglykol) gelöst wird, Fällbäder zum Fällen des Fadens auf Basis wäßriger DMF- bzw. DMAC-Lösungen, Wasser/Tetraethylenglykol o. ä. verwendet, sowie Kernflüssigkeiten wie Glycerin oder Glycerin/Wasser eingesetzt werden.

Die Herstellung asymmetrischer Polyacrylnitril-Hohlfäden ist bekannt. In US-A 40 84 036 wird die Herstellung von asymmetrischen PAN-Hohlfäden für die Entsalzung von Wasser, die Aufkonzentration von Alkoholen und zur Dialyse bei der Blutreinigung beschrieben. Es wird ein Dry/Wet-Spinnverfahren verwendet, wobei das Koagulationsbad aus einer wäßrigen DMAC-Lösung besteht. Die Kernflüssigkeit ist eine Glykollösung. Als Acrylnitril werden Copolymere aus 93% ACN und 7% VAC verwendet; die Spinnlösung ist 20%ig, das polare Lösungsmittel ist Dimethylacetamid (DMAC). Gewaschen wird mit Wasser zur Entfernung des Lösungsmittels. Eine Trocknung der Fäden ist zu vermeiden, sie müssen feuchtgehalten werden.

In der EP 51 203 wird eine Trockenverspinnung von PAN/Dimethylformamid (DMF)-Lösungen, die auch Glykole als Nichtlöser enthalten können, vermittelt schleifenförmiger offener Düsen zu Hohlfäden vorgenommen. Die Nachteile entsprechender Hohlfäden sind bekannt, wie u. a. die instabile Polymer- bzw. Porenstruktur, die eine Trockenlagerung der Hohlfäden nicht erlaubt.

In der eigenen, bislang unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P-40 09 865 ist angegeben, wie u. a. der Nachteil der instabilen Polymer- bzw. Porenstruktur überwunden werden kann. Die in üblicher Weise ausgesponnenen Polyacrylnitrilhohlfäden, welche in der genannten deutschen Patentanmeldung aus einer PAN-Homopolymerisat-Lösung nach dem Dry/Wet-Spinnverfahren hergestellt werden, werden in spezieller Weise nachbehandelt, um die beim Spinnprozeß erzeugte Porenstruktur auch im trockenem Zustand aufrechtzuerhalten. Dies geschieht durch sukzessive Entfernung von Wasser, Kernflüssigkeit, gegebenenfalls Restlösungsmittel durch Austausch mit Alkohol und anschließender Abdampfung des Alkohols. Entsprechende Hohlfäden können in trockener, zwischenstabilisierter Form gelagert werden, sowie beim Modulbau weiterverwendet werden.

Ein Nachteil entsprechend hergestellter Hohlfäden liegt noch immer in der bedingten Lagerfähigkeit der trockenen Kapillaren. Nach langen Lagerzeiten der trockenen Kapillaren (von ca. 3 Monaten) setzt eine Veränderung der Porenstruktur ein. Die Folge ist eine

Veränderung (Reduzierung) der Permeationsrate. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die bei einer gegebenen Trenngrenze und gegebener Berstdruckfestigkeit erzielbare Permeationsrate zwar gut, aber nicht anhebbar ist.

Aufgabe der Erfindung war ein technisches Verfahren zur Herstellung von verbesserten Hohlfäden anzugeben, sowie Hohlfäden, die bei verbesserten Eigenschaften insbesondere eine stabilere Porenstruktur aufweisen, zur Verfügung zu stellen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Hohlfaden aus Polyacrylnitrilpolymerisaten mit asymmetrischer Porenstruktur des Mantels, mit hohen Berstfestigkeiten bei gegebener Hohlfadengeometrie, mit hohen Permeationsraten bei verfahrenstechnisch jeweils eingestellter Trenngrenze zwischen 1 und 3000 k-Dalton, mit besonders stabiler Porenstruktur des Mantels im trockenem Zustand, erhalten durch ein Verfahren, bei dem die Herstellung der Spinnlösung mit speziellen Zusatzflüssigkeiten erfolgt und damit eine mikroporöse, asymmetrische Fadenstruktur erhalten wird.

Gegenstand ist insbesondere ein Verfahren zur Herstellung des Hohlfadens, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) ein PAN-Polymerisat in eine stabile, quallenfreie und niedrigviskose Spinnlösung überführt wird, indem das Polymerisat in kaltem Zustand mit einem geeigneten Lösungsmittel wie DMAC oder DMF, dem darüber hinaus zusätzlich ein flüssiger Zusatz zugegeben ist, gegebenenfalls unter Hinzufügung von Pigmenten wie TiO<sub>2</sub>, angerührt und homogenisiert wird und anschließend durch einen Erhitzer gepumpt wird, hier vorzugsweise 3 bis 5 min auf 130 bis 150°C gehalten wird, anschließend auf die Temperatur der Spinnlösung beim Spinnprozeß von 80 bis 130°C heruntergekühlt wird, bevor es über übliche Filter und Pumpen durch eine übliche Hohlfadendüse bei gleichzeitiger Extrusion eines Kernmediums ausgesponnen wird, und daß
- b) die beim Spinnlösungsmittel zugegebenen Zusatz-Flüssigkeit in einer Menge von 5–30 Gew.-%, bezogen auf Lösungsmittel und Feststoff, zugegeben wird, wobei die Zusatzflüssigkeit die folgenden Eigenschaften aufweisen muß:

1. einen um 30°C oder mehr höheren Siedepunkt als das verwendete Spinnlösungsmittel,
2. die Zusatzflüssigkeit ist mit Wasser gut mischbar,
3. sie stellt für das zu verspinnende Polymer ein "Nichtlösungs"-Mittel dar, ohne aber ein Ausfällen in der Spinnlösung unter den Bedingungen der Spinnlösungshandhabung zu verursachen, und daß

c) der ausgesponnene und ausgefällte Hohlfaden verschiedenen Wasch- und Nachbehandlungen unterzogen wird, um ihn von Lösungsmittel, Kernflüssigkeiten und "Nichtlöser"-Zusatzflüssigkeiten zur Spinnlösung zu befreien, wobei eine Stufe der Waschbehandlung mindestens eine Temperatur von 98–100°C aufweisen muß, und daß

d) sukzessiv zusätzliche noch vorhandene Kernflüssigkeits-, Restlösungsmittel- und Waschwasser-Reste im Austausch mit Monoalkoholen entfernt werden, unter anschließender Verdampfung der Alkohole.

Das Polyacrylnitril wird vorzugsweise gemäß DE-A 29 02 860 gelöst. Das Verspinnen erfolgt vorzugsweise

nach dem Dry/Wet-Verfahren. Unter asymmetrischer Porenstruktur wird verstanden, daß die Größe der Poren über dem Membranquerschnitt variiert.

Die Vorteile von PAN-Kapillarmembranen, welche unter Verwendung spezieller "Nichtlöser"-Zusatzflüssigkeiten zur Spinnlösung hergestellt wurden und die gleichzeitig mit dem in der DE-40 09 865 beschriebenen Trocknungsvorgang behandelt wurden — Austausch von Wasser und sonstigen Flüssigkeiten durch Monoalkohole (vorzugsweise Ethanol) und anschließende Verdampfung der Alkohole — sind insbesondere die bessere Lagerzeitstabilität der Porenstruktur der getrockneten Kapillaren, aber auch die verbesserten Permeationsraten für vorgegebene Trenngrenzen. Hiermit ist es möglich, Lagerzeiten von mehr als 6 Monaten im trockenen Zustand zuzulassen, ohne daß eine Veränderung der Porenstruktur, d. h. eine Veränderung der Permeationsrate bzw. Trenngrenze eintritt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Hohlfäden für den Membraneinsatz wird vorzugsweise auf folgende Weise vorgegangen: Ein Acrylnitril-Homo- oder Copolymerisat, vorzugsweise Acrylnitril-Homopolymerisat, wird gemäß DE-A 29 02 860 gelöst, wobei zusätzlich dem Spinnlösungsmittel entsprechend DE-A 25 24 124 Tetraethylenglykol als "Nichtlöser"-Zusatzflüssigkeit zugesetzt ist. Zunächst wird das Lösungsmittel DMF bzw. DMAC mit Tetraethylenglykol verrührt. Die Menge an Tetraethylenglykol beträgt 5–30 Gew.-% bezogen auf Lösungsmittel und Feststoff; die Temperatur ist Raumtemperatur. Dann wird in diese Lösung aus Lösungsmittel und "Nichtlöser"-Zusatzflüssigkeit eine Menge von 18–28% Acrylnitril(Co)-Polymerisat (mit mindestens 85 Gew.-% Acrylnitril), vorzugsweise Homopolymerisat mit 0–1 Gew.-% Comonomeren, einge-  
rührt, gegebenenfalls können Pigmente wie  $TiO_2$  zusätzlich zugeführt werden. Die zugesetzte  $TiO_2$ -Menge beträgt 0–35 Gew.-%, vorzugsweise 15–35 Gew.-%, insbesondere 20–33 Gew.-%  $TiO_2$  bezogen auf PAN. Anschließend erfährt die Suspension nach einem Evakuierungsschritt eine Aufheizung auf 130–150°C. Die Verweilzeit bei dieser Temperatur beträgt 3–5 min. Während dieser Zeit erfolgt eine Reifung und Vergleichmäßigung der Spinnlösung. Die Viskosität pendelt sich auf einen stabilen niedrigen Wert ein, ohne daß eine merkliche Verfärbung erkennbar wäre. Anschließend wird diese Spinnlösung auf die beim Spinnprozeß vorgesehene Temperatur abgekühlt. Die Spinnlösung wird über Filter und Pumpen einer üblichen Hohlfadendüse zugeführt. Verwendet werden vorzugsweise Loch-/Mantel-Düsen mit einem Innenlochdurchmesser von 0,4 mm. Der Durchmesser des Innenmantels beträgt vorzugsweise 0,6 mm, der Durchmesser des Außenmantels 1,0 bis 1,5 mm. Die Spinnlösung wird durch die Mantelöffnung der Düse extrudiert, durch das Innenloch ein Kernmedium, im allgemeinen eine Flüssigkeit. Die Spinnlösungstemperatur der Kernlösung wird gewöhnlich auf gleichem Niveau wie die Spinnlösung gehalten. Die Abzugsgeschwindigkeit von der Spindüse beträgt 5 bis 40 m/min, vorzugsweise 14 bis 25 m/min, die Aufwickelgeschwindigkeit das 1,1- bis 1,35fache der Abzugsgeschwindigkeit. Zwischen Düse und Fällbad wird eine Verweilzeit um 0,01 s eingestellt.

Varianten der Verweilzeit zwischen  $3 \times 10^{-3}$  bis 0,36 s zeigten keinen signifikanten Einfluß auf die Membraneigenschaften der Hohlfäden. Die Volumenströme der Spinnlösungen bzw. Kernlösungen (Kernmedien) werden so eingestellt, daß die gewünschten Geometrien der Hohlfäden erreicht werden. Der Innenlochdurchmesser

$d_F$  beträgt 0,3 bis 2,5 mm, vorzugsweise 0,8 bis 2,8 mm; der Außendurchmesser  $D_F$  des Hohlfadens wird so eingestellt, daß das Verhältnis  $D_F/d_F$  bei den dünnwandigen Hohlfäden vorzugsweise ca. 1,2, bei den dickwandigen vorzugsweise ca. 1,6 beträgt.

Nach Durchlaufen der Luftstrecke zwischen Düse und Fällbad werden die Hohlfäden in einem Koagulationsbad gefällt. Hier werden gewöhnlich wäßrige DMF- bzw. DMAC-Lösungen, reines Wasser oder auch Wasser mit Zusätzen der Nichtlöser-Zusatzflüssigkeit zur Spinnlösung (wie Tetraethylenglykol) verwendet. Die Temperatur des Fällbades wird zwischen –5 bis +40°C variiert. Die Fällbedingungen beeinflussen die Porosität des Hohlfadenmantels. Als Kernflüssigkeit werden Diöle oder Triöle, bevorzugt Glycerin, bzw. Abmischungen von Glycerin mit Wasser (vorzugsweise 0,3 : 0,7 bis 0,7 : 0,3) bzw. Lösungsmittel sowie Wasser verwendet. Als Kernmedium kann alternativ auch ein Gas wie z. B.  $N_2$  verwendet werden. In diesem Fall muß jedoch das Dry/Wet-Verfahren durch einen Naßspinnprozeß abgelöst werden, um Ungleichmäßigkeiten der Kapillaren zu vermeiden. Die Trenngrenze wird in erheblichem Maße von der Art des Kernmediums und/oder den Fällbadbedingungen (Art des Fällbades, Temperatur des Fällbades) bestimmt. Die Permeationsrate ist im wesentlichen abhängig von der Trenngrenze sowie der Porenstruktur des Hohlfadenmantels. Nach Durchlaufen des Fällbades werden verschiedene Wasch- und Nachbehandlungsbäder durchlaufen. Gewöhnlich handelt es sich um Wasserbäder, aber auch z. B. Glycerinbäder sind möglich. Mindestens ein Wasserbad muß eine Temperatur von mindestens 80°C, bevorzugt 98–100°C aufweisen, um beim Trocknungsprozeß quasi nicht schrumpfende, stabile und nicht gebogene Hohlkapillaren zu erhalten. Die bei der Nachbehandlung vorgenommene Verstreckung von 1,1 bis 1,35 dient im wesentlichen zur Transportsicherheit der Hohlfäden bei der Herstellung. Höchste Berstfestigkeiten erhält man für Verstreckungen kleiner 1,5. Bei größeren Streckgraden verringern sich die Berstfestigkeiten. Die Aufwickelgeschwindigkeit der Fäden beträgt vorzugsweise das 1,1- bis 1,4fache der Abzugsgeschwindigkeit von der Spindüse. Nach dem Wasch- und Nachbehandlungsvorgang wird der Hohlfaden vorzugsweise auf eine Weife aufgewickelt und dort feuchtgehalten. Die Kantenlänge der Weife ist so bemessen, daß die angestrebten Kapillarlängen beim späteren Modulbau ohne Knickstellenbeanspruchung produziert werden. Vor bzw. während des Wickelvorganges, alternativ auch nach dem Wickelvorgang wird der Hohlfaden bzw. Hohlfadenstrang von z. B. 100 Kapillaren, gegebenenfalls auch ein in Kapillarbündel zerschnittener Strang, einer speziellen Nachbehandlung unterzogen. Hierbei werden Wasser, Restkernflüssigkeit, Restlösungsmittel und sonstige lösliche Substanzen im Austausch mit Monoalkoholen mit Siedepunkten unter 100°C, z. B. Ethanol, entfernt, anschließend kann der Alkohol abdampfen. Man erhält einen trockenen Hohlfaden mit einer stabilen Porenstruktur im Kapillarmantel, so wie sie ursprünglich im Fällbad erzeugt wurde.

Zur Beurteilung der Hohlfadeneigenschaften für Membrananwendungen sind verschiedene Meßgrößen notwendig. Die Ermittlung der Hohlfadengeometrie erfolgt an Gefrierbrüchen mit automatischen Geräten zur Flächenmessung, z. B. Ominicon. Die Erfassung des Berstdruckes erfolgt an 15 cm langen, speziell in Schraubverschlüsse eingegossenen Einzelkapillaren. Durch Anlegen eines Wasserdruckes auf die Hohlfaden-

innenseiten mit Möglichkeit zur Druckregistrierung beim Berstvorgang kann der Berstdruck im nassen Zustand (in bar) bestimmt werden.

Die Ermittlung der Permeationsrate von entionisiertem Wasser (sogenannter Wasserwert) erfolgt an Versuchsmodulen. Durch die Kapillare der Versuchsmodule wird bei einer Druckdifferenz zwischen Innen- und Außenwand von 3 (6) bar ein Wasserstrom gepumpt, so daß eine Überströmgeschwindigkeit von 2 m/s auftritt. Das durch die Kapillare von innen nach außen tretende Wasser wird gemessen und der Permeationsstrom von entionisiertem Wasser in  $l/m^2 \times h \times bar$  berechnet.

Die Ermittlung der Trenngrenzen erfolgt mit der gleichen Versuchsanordnung wie bei der Ermittlung des Wasserwertes. Allerdings wird hierbei statt des Wassers eine 1%ige Dextran-Lösung mit variabler Molekülgröße verwendet.

Die Molekülgrößen variieren zwischen 1 k-Dalton und 3000 k-Dalton, zumeist 1–2000 k-Dalton. Das an der Außenseite austretende Permeat wird nach Menge und Konzentration erfaßt. Der Rückhalt, d. h. die Ursprungskonzentration der vorgelegten Lösung abzüglich der Permeatkonzentration, bezogen auf die Ursprungskonzentration in %, wird als Rückhaltswert R berechnet. Der Rückhalt verschiedener Dextran-Lösungstypen wird in Abhängigkeit vom Logarithmus der verwendeten Dextran-Molekülgrößen graphisch aufgetragen und durch Extrapolation die Trenngrenzen für einen Rückhalt R = 90% bestimmt.

Zur Ermittlung des Permeatflusses unter Praxisbedingungen wird der jeweils bei R-Werten >70% ermittelte Permeatfluß verwendet. Der spezifische Permeatfluß wird, bezogen auf die Fläche des Innendurchmesser, in  $l/m^2 \times h \times bar$  berechnet und als Permeatfluß mit R >70% angegeben.

Neben dem Permeatfluß mit R >70% ist in manchen Fällen der spezifische Permeatfluß für Trennwirkungen R <30% von Interesse. Diese spez. Permeatfluß liegt nahe dem Wasserwert, falls er an noch nicht gebrauchten Hohlfäden bestimmt wurde.

Im folgenden werden bevorzugte Formen der erfindungsgemäßen Hohlfäden angegeben:

a) Trenngrenze von 40–50 k-Dalton (für 90% Rückhalt, gemessen bei Dextranen) und einer spezifischen Permeationsrate von  $8–12 l/m^2 \times h \times bar$ , bei 1%igen Dextranlösungen, welche zu mehr als 70% zurückgehalten werden; Berstdruck 13–20 bar,  $D_f/d_f = 1,2$ ,  $d_f = 1$  mm, keine Änderung der Trenneigenschaften nach 7 Monaten im trockenen Zustand feststellbar.

b) Trenngrenze 40 bis 50 k-Dalton und einer spezifischen Permeationsrate von  $13–19 l/m^2 \times h \times bar$  für einen Rückhalt >70% bzw. einer Wasserpermeationsrate von  $26–35 l/m^2 \times h \times bar$ ; Berstdruck 13–15 bar,  $d_f = 1$  mm,  $D_f/d_f = 1,2$ ; keine Änderungen der Trenneigenschaften nach 6 Monaten Lagerung im trockenen Zustand feststellbar.

c) Trenngrenze 5 bis 15 k-Dalton und einer spezifischen Permeationsrate von  $2–4 l/m^2 \times h \times bar$  für einen Rückhalt >70%, Berstdruck 14 bar,  $d_f = 1,6$  mm,  $D_f/d_f = 1,2$ ; keine Änderungen der Trenneigenschaften nach 6 Monaten Lagerung im trockenen Zustand feststellbar.

d) Trenngrenze 2100 k-Dalton und einer spezifischen Permeationsrate von  $15 l/m^2 \times h \times bar$  für einen Rückhalt >70%; Wasserpermeationsrate  $210 l/m^2 \times h \times bar$ ; Berstdruck 7 bar,  $d_f = 1,0$  mm,

$D_f/d_f = 1,2$ ; keine Änderungen der Trenneigenschaften nach 6 Monaten Lagerung im trockenen Zustand feststellbar.

Im folgenden werden bevorzugte Verfahrensausgestaltungen angegeben:

e) Spinnlösungskonzentrationen in DMF oder DMAC ca. 21 bzw. 28%

f) Kernflüssigkeit Glycerin

g) Fällbad mit 65% Wasser und 35% Tetraethylenglykol bzw. reines Wasser

h) Fällbad mit Temperaturen von 0°C, 10–20°C, 40°C

i) Zusatzflüssigkeit Tetraethylenglykol.

Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von Hohlfäden, wobei

a) das PAN-Polymerisat in eine stabile, fehlerfreie und niedrigviskose Spinnlösung überführt wird, indem das Polymerisat in kaltem Zustand mit einem geeigneten Lösungsmittel wie DMF bzw. DMAC, welches zusätzlich eine Zusatzflüssigkeit enthält, die als Nichtlöser für PAN wirkt, gegebenenfalls unter Hinzufügung von 0–35 Gew.-% Pigmenten, wie  $TiO_2$ , angerührt und homogenisiert wird, anschließend nach einem Evakuierungsschritt durch einen Erhitzer gepumpt wird, hier bei 130 bis 150°C gehalten wird und anschließend auf die Temperatur der Spinnlösung beim Spinnprozeß von 80 bis 130°C heruntergekühlt wird, bevor es über übliche Filter und Pumpen durch eine übliche Loch/Ring-Hohlfadendüse bei gleichzeitiger Extrusion eines Kernmediums nach dem Dry/Wet-Verfahren oder üblichen Naßspinnverfahren ausgesponnen wird,

b) die dem Lösungsmittel zugesetzte Zusatzflüssigkeit (bevorzugt Tetraethylenglykol) in einer Menge von 5–30 Gew.-%, bezogen auf Lösungsmittel und Feststoff zugegeben wird, wobei die Zusatzflüssigkeit folgende Eigenschaften aufweist:

1. einen um 30°C oder mehr höheren Siedepunkt als das verwendete Lösungsmittel,

2. die Zusatzflüssigkeit ist mit Wasser gut mischbar,

3. sie für das zu verspinnende Polymer ein "Nichtlösendes"-Mittel darstellt, ohne aber zu Ausfällungen in der Spinnlösung zu führen,

c) die Kernflüssigkeit aus Glycerin, Glycerin/Wasser oder  $N_2$  besteht,

d) der ausgesponnene und ausgefällte nasse Hohlfaden sukzessive verschiedenen Wasch- und Nachbehandlungen unterzogen wird, wobei zumindest ein Wasserbad eine Temperatur von mindestens 80°C, vorzugsweise 98–100°C, aufweist und

e) der nasse Hohlfaden von Rest-Kernflüssigkeit, Restlösungsmittel und "Nichtlöser"-Zusatzflüssigkeit und Waschwasser im Austausch mit Monoalkoholen mit Siedepunkten unter 100°C, bevorzugt Ethanol, befreit und durch anschließende Verdampfung der Alkohole zum stabilen Hohlfaden getrocknet wird.

Das Verfahren ist besonders dadurch gekennzeichnet, daß als Kernmedium eine Flüssigkeit verwendet wird aus Glycerin bzw. Glycerin/Wasser 1,3 : 0,7 bis 0,7 : 0,3 und gleichzeitig das Dry/Wet-Spinnverfahren angewendet wird.

Eine Ausführungsform des Verfahrens ist dadurch ge-

kennzeichnet, daß als Kernmedium ein Gas wie Stickstoff verwendet wird, und gleichzeitig ein übliches Naßspinnverfahren mit Tauchtiefen der Spinnöse von >500 mm verwendet wird bei Gasdrücken an der Spinnöse von 100 bis 150 mbar.

Insbesondere ist aber das Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß die Spinnlösung sowie bei Verwendung von Kernflüssigkeiten auch die Kernflüssigkeit eine Temperatur von 80–100°C, vorzugsweise 90–98°C aufweisen, die Abzugsgeschwindigkeit von der Spinnöse 5 bis 40 m/min, vorzugsweise 14 bis 23 m/min beträgt, die Spinnlösungskonzentration 18 bis 28% beträgt,

- das Spinnlösungsmittel DMF bzw. DMAC ist
- der Abstand der Spinnöse zum Fällbad 2 bis 30 mm beträgt
- zwischen Düse und Fällbad eine Verweilzeit zwischen  $3 \times 10^{-3}$  bis 0,36 s eingestellt wird
- die Temperatur des Fällbades –5 bis +40°C aufweist
- die Temperatur eines 2. Wasserbades 20–30°C beträgt
- die Temperatur eines 3. Behandlungsbades 50–70°C beträgt und dieses mehrfach durchlaufen wird
- die Temperatur des 4. Wasserbades 80°C bis Kochwassertemperatur aufweist
- der Volumenstrom an Polymerlösung und an Kernflüssigkeit bei gegebener Aufwickelgeschwindigkeit so bemessen ist, daß die Innenlochdurchmesser 0,8–1,6 mm und die  $D_f/d_f$ -Verhältnisse 1,1 bis 1,8 betragen und die Aufwickelgeschwindigkeit das 1,1- bis 1,4fache der Abzugsgeschwindigkeit von der Spinnöse beträgt.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

Eine PAN-Suspension aus 21% PAN mit 5,2 Gew.-% (bezogen auf PAN + Lösungsmittel) Tetraethylenglykol in DMF wird 5 min auf 145°C geheizt, anschließend auf 95°C abgekühlt und durch eine Loch/Ring-Spinnöse mit einem Außenmanteldurchmesser von 1,0 mm und einem Innenmanteldurchmesser von 0,6 mm ausgesponnen. Der Innenlochdurchmesser für den Austritt der Kernflüssigkeit beträgt 0,4 mm. Als Kernflüssigkeit wird Glycerin verwendet. Die Temperatur des Glycerins beträgt ebenfalls 95°C. Der Luftspalt zwischen Düse und Fällbad beträgt 3 mm, die Abzugsgeschwindigkeit von der Spinnöse 14 m/min, die Aufwickelgeschwindigkeit 16,2 m/min. Der Volumenstrom der Polymerlösung beträgt 13,7 ml/min, der Volumenstrom der Kernflüssigkeit 11,5 ml/min. Das 1. Fällbad besteht aus Wasser, seine Temperatur beträgt 17°C. Das 2. Fällbad besteht ebenfalls aus Wasser, seine Temperatur beträgt ca. 25°C. Das 3. Fällbad besteht ebenfalls aus Wasser und wird 11 x durchlaufen bei einer Temperatur von 60°C. Das 4. Bad enthält Wasser und weist Kochwassertemperatur auf. Nach Verlassen des 4. Bades wird der Hohlfaden auf einer Weife mit einer Schenkellänge von 85 cm zu Strängen von 100 Hohlfäden aufgewickelt. Während des Aufwickelvorganges werden die Fäden feuchtgehalten.

Anschließend werden die Hohlfadenbündel von der Weife entfernt, in Bündelstücke von 80 cm geschnitten, von lose anhaftendem Wasser bzw. leicht auslaufender

Kernflüssigkeit befreit und anschließend in Ethanol-Lösungen 2mal 15 min nachbehandelt. Anschließend werden die Hohlfäden von Alkohollösungen entnommen und durch Verdampfen des Restalkohols getrocknet.

- 5 Erhalten wurden 80 cm lange Kapillaren mit einem Innendurchmesser von 1,01–1,07 mm, einem Außen-/Innen-Durchmesser  $D_f/d_f = 1,2$ , einem Berstdruck von 13 bis 20 bar, einer Trenngrenze von 40–50 k-Dalton für  $R = 90\%$  und einer spezifischen Permeationsrate für  $R > 70\%$  von  $8 - 12 \text{ l/m}^2 \times \text{h} \times \text{bar}$ . Die Trenneigenschaften nach 7 Monaten im trockenen Zustand sind unverändert.

##### Beispiel 2

Bei den gleichen Versuchseinstellungen wie im ersten Beispiel, jedoch mit einem Fällbad aus 65% H<sub>2</sub>O und 35% Tetraethylenglykol bei einer Temperatur von 11°C, werden vergleichbare Kapillargeometrien erreicht. Der Berstdruck beträgt 13–15 bar, die Trenngrenze liegt wiederum bei 40–50 k-Dalton, die spezifische Permeationsrate steigt jedoch auf  $13 - 19 \text{ l/m}^2 \times \text{h} \times \text{bar}$ , die Wasserpermeationsrate liegt bei  $26 - 35 \text{ l/m}^2 \times \text{h} \times \text{bar}$ . Die Trenneigenschaften haben sich nach 6 Monaten Lagerzeit im getrockneten Zustand nicht verändert.

##### Beispiel 3

- Bei vergleichbaren Versuchseinstellungen wie im Beispiel 1, jedoch mit anderen Volumenströmen sowie Geschwindigkeiten sowie einer Polymerkonzentration von 28% (d. h. somit zwangsläufig geänderten Kapillargeometrien) und zusätzlich geänderten Fällbadbedingungen (65% H<sub>2</sub>O, 35% Tetraethylenglykol bei einer Temperatur von –1°C) werden Kapillaren erzeugt mit einer Trenngrenze von 5–15 k-Dalton und einer spezifischen Permeationsrate für von  $2 - 4 \text{ l/m}^2 \times \text{h} \times \text{bar}$  für einen Rückhalt von >70% bei Dextranlösungen. Der Berstdruck beträgt 14 bar,  $d_f = 1,6 \text{ mm}$ ,  $D_f/d_f = 1,2$ . Die Trenneigenschaften nach 6 Monaten Lagerzeit der trockenen Fäden sind unverändert.

##### Beispiel 4

- Bei gleichen Versuchseinstellungen wie Beispiel 1, jedoch mit einem Fällbad aus 65% H<sub>2</sub>O und 35% Tetraethylenglykol bei einer Temperatur von 40°C erhält man Kapillaren mit einer Trenngrenze von ca. 2100 k-Dalton und einer Wasserpermeationsrate von  $210 \text{ l/m}^2 \times \text{h} \times \text{bar}$ . Die spezifische Permeationsrate für einen Rückhalt von >70% bei Dextranlösungen beträgt  $15 \text{ l/m}^2 \times \text{h} \times \text{bar}$ . Der Berstdruck liegt bei 7 bar. Die Trenneigenschaften sind nach 6 Monaten Lagerzeit unverändert.

##### Beispiel 5

- Bei gleichen Versuchseinstellungen wie im Beispiel 1, jedoch DMAC als Lösungsmittel und mit Stickstoff als Kernmedium, wobei die Düse 580 mm tief im Fällbad eintaucht, der Stickstoffdruck 120 mbar, die Fällbadtemperatur 10°C, der Polymervolumenstrom 20 ml/min und die Aufwickelgeschwindigkeit 23 m/min beträgt, erhält man Hohlkapillaren mit  $d_f = 1,05 \text{ mm}$ ,  $D_f = 1,14 \text{ mm}$ , welche eine Trenngrenze von 650 k-Dalton aufweisen bei einer spezifischen Permeationsrate von ca.  $13 \text{ l/m}^2 \times \text{h} \times \text{bar}$  für einen Rückhalt  $R > 70\%$  bei Dex-

tranlösungen. Die Trenneigenschaften sind nach 6 Monaten Lagerzeit unverändert.

#### Patentsprüche

1. Hohlfäden aus Polyacrylnitril mit asymmetrischer Porenstruktur des Mantels, geeignet für Membrananwendungen, dadurch gekennzeichnet, daß
  - das Polyacrylnitrilpolymere mindestens 85 Gew.-% Acrylnitril, vorzugsweise 99–100 Gew.-% Acrylnitril enthält und
  - die Porenstruktur asymmetrisch im Mantel ist und hohe Permeationsraten zuläßt,
  - die ursprünglich ersponnene Porenstruktur des nassen Hohlfadens im trockenen Zustand stabil für mehr als 6 Monate fixiert ist,
  - der Innendurchmesser  $d_f$  0,3 bis 2,5 mm, bevorzugt 0,8 bis 2,0 mm beträgt,
  - das Verhältnis von Außendurchmesser  $D_f$  zu Innendurchmesser  $d_f$  zwischen 1,1 und 1,8 beträgt,
  - hohe Berstdruckfestigkeiten für gegebene Geometrien und Trenneigenschaften erreicht werden
  - und die Trenngrenze zwischen 1 und 3000 k-Dalton liegen.
2. Hohlfäden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis  $D_f/d_f$  1,15 bis 1,35 beträgt.
3. Hohlfäden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0–35 Gew.-%  $TiO_2$  bezogen auf PAN, enthalten.
4. Hohlfäden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyacrylnitril ein Homopolymerisat verwendet wurde.
5. Verfahren zur Herstellung von Hohlfäden nach Anspruch 1, wobei
  - a) das PAN-Polymerisat in eine stabile, fehlerfreie und niedrigviskose Spinnlösung überführt wird, indem das Polymerisat in kaltem Zustand mit einem geeigneten Lösungsmittel wie DMAC bzw. DMF, welches eine Zusatzflüssigkeit enthält, die als Nichtlöser für PAN wirkt, gegebenenfalls unter Hinzufügung von 0–35 Gew.-% Pigmenten, wie  $TiO_2$ , angerührt und homogenisiert wird und anschließend nach einem Evakuierungsschritt durch einen Erhitzer gepumpt wird, hier bei 130 bis 150°C gehalten wird und anschließend auf die Temperatur der Spinnlösung beim Spinnprozeß von 80 bis 130°C heruntergekühlt wird, bevor es über übliche Filter und Pumpen durch eine übliche Loch/Ring-Hohlfadendüse bei gleichzeitiger Extrusion eines Kernmediums nach dem Dry/Wet-Verfahren oder üblichem Naßspinnverfahren ausgesponnen wird,
  - b) die beim Lösungsmittel zugesetzte Zusatzflüssigkeit in einer Menge von 5–30 Gew.-% bezogen auf Lösungsmittel und Feststoff zugegeben wird, wobei die Zusatzflüssigkeit die folgenden Eigenschaften aufweist:
    1. einen um 30°C oder mehr höheren Siedepunkt als das verwendete Lösungsmittel,
    2. die Zusatzflüssigkeit mit Wasser gut mischbar ist,

3. sie für das zu verspinnende Polymer ein "Nichtlösungs"-Mittel darstellt, ohne aber zu Ausfällungen in der Spinnlösung zu führen,

- c) die Kernflüssigkeit aus Glycerin, Glycerin/Wasser oder  $N_2$  besteht,
  - d) der ausgesponnene und ausgefällte nasse Hohlfaden sukzessive verschiedenen Wasch- und Nachbehandlungen unterzogen wird, wobei zumindest ein Wasserbad eine Temperatur von mindestens 80°C, vorzugsweise 98–100°C, aufweist und
  - e) der nasse Hohlfaden von Rest-Kernflüssigkeit, Restlösungsmittel und "Nichtlöser"-Zusatzflüssigkeit und Waschwasser im Austausch mit Monoalkoholen mit Siedepunkten unter 100°C, bevorzugt Ethanol, befreit und durch anschließende Verdampfung der Alkohole zum stabilen Hohlfaden getrocknet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als PAN-Polymerisat ein PAN-Homopolymerisat verwendet wird.
  7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die dem Spinnlösungsmittel zugesetzte "Nichtlöser"-Zusatzflüssigkeit Tetraethylenglykol ist und deren Konzentration 5–30 Gew.-%, bezogen auf PAN + Lösungsmittel beträgt.
  8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Kernmedium eine Flüssigkeit verwendet wird aus Glycerin bzw. Glycerin-Wasser 0,3 : 0,7 bis 0,7 : 0,3 und gleichzeitig das Dry/Wet-Verfahren angewendet wird.
  9. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Kernmedium ein Gas wie Stickstoff bei Gasdrücken an der Spinnöse von 100 bis 150 mbar verwendet wird und gleichzeitig ein übliches Naßspinnverfahren mit Tauchtiefen der Spinnöse von > 500 mm verwendet wird.
  10. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß
    - die Spinnlösung sowie bei Verwendung von Kernflüssigkeiten auch die Kernflüssigkeit eine Temperatur von 80–100°C, vorzugsweise von 90–98°C aufweisen,
    - die Abzugsgeschwindigkeit von der Spinnöse 5 bis 40 m/min, vorzugsweise 14 bis 23 m/min beträgt, die Spinnlösungskonzentration 18–28% beträgt,
    - das Spinnlösungsmittel DMF bzw. DMAC ist,
    - der Abstand der Spinnöse zum Fällbad 2 bis 30 mm beträgt,
    - zwischen Düse und Fällbad eine Verweilzeit zwischen  $3 \times 10^{-3}$  bis 0,36 s eingestellt wird,
    - die Temperatur des Fällbades –5 bis +40°C aufweist,
    - die Temperatur eines 2. Wasserbades 20–30°C beträgt
    - die Temperatur eines 3. Behandlungsbades 50–70°C beträgt und dieses mehrfach durchlaufen wird,
    - die Temperatur des 4. Wasserbades 80°C bis Kochwassertemperatur aufweist,
    - der Volumenstrom an Polymerlösung und an Kernflüssigkeit bei gegebener Aufwickelgeschwindigkeit so bemessen ist, daß die Innenlochdurchmesser 0,8–1,6 mm und die  $D_f$ /

**df-Verhältnisse 1,1 bis 1,8 betragen und die Aufwickelgeschwindigkeit das 1,1- bis 1,4fache der Abzugsgeschwindigkeit von der Spinnöse beträgt.**

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -